

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009533970

WPI Acc No: 1993-227511/199328

Related WPI Acc No: 1993-177999; 1993-253748; 1993-332243

XRAM Acc No: C93-101377

XRPX Acc No: N93-174579

**Binder resin for high quality image toner for electrophotographic copier  
- providing images having high fixability, good image characteristics and  
good initial charging properties**

Patent Assignee: MITSUBISHI RAYON CO LTD (MITR )

Inventor: INAGAKI M; ITO H; ITO M; ITOH M

Number of Countries: 011 Number of Patents: 012

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
WO 9313461	A1	19930708	WO 92JP1738	A	19921228	199328	B
JP 5173366	A	19930713	JP 91345328	A	19911226	199332	
JP 5241370	A	19930921	JP 9241328	A	19920227	199342	
EP 619527	A1	19941012	WO 92JP1738	A	19921228	199439	
			EP 93900450	A	19921228		
TW 252145	A	19950721	TW 93100533	A	19930129	199539	
EP 619527	A4	19950419	EP 93900450	A		199613	
US 5518848	A	19960521	WO 92JP1738	A	19921228	199626	
			US 94244903	A	19940624		
EP 619527	B1	19991103	WO 92JP1738	A	19921228	199951	
			EP 93900450	A	19921228		
DE 69230263	E	19991209	DE 630263	A	19921228	200004	
			WO 92JP1738	A	19921228		
			EP 93900450	A	19921228		
JP 3124355	B2	20010115	JP 9241328	A	19920227	200106	
JP 3247133	B2	20020115	JP 91345328	A	19911226	200206	
KR 282314	B	20010302	WO 92JP1738	A	19921228	200214	
			KR 94702207	A	19940624		

Priority Applications (No Type Date): JP 9241328 A 19920227; JP 91345328 A 19911226; JP 91266221 A 19911015; JP 91338730 A 19911220; JP 9241329 A 19920227

Cited Patents: JP 1219766; JP 60230666; JP 61123857; JP 62009356; JP 62091960; 4.Jnl.Ref; DE 3027121; EP 332212; EP 414464; EP 470448; GB 2091435; JP 2168264; JP 62115170; JP 63032182

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
WO 9313461	A1	J	58	G03G-009/087	
				Designated States (National):	KR US
				Designated States (Regional):	BE CH DE FR GB NL
JP 5173366	A		10	G03G-009/087	
JP 5241370	A		7	G03G-009/087	
EP 619527	A1	E	26	G03G-009/087	Based on patent WO 9313461
				Designated States (Regional):	BE CH DE FR GB LI NL
TW 252145	A			C09J-125/08	
EP 619527	A4			G03G-009/087	
US 5518848	A		19	G03G-009/13	Based on patent WO 9313461
EP 619527	B1	E		G03G-009/087	Based on patent WO 9313461
				Designated States (Regional):	BE CH DE FR GB LI NL
DE 69230263	E				Based on patent EP 619527
					Based on patent WO 9313461
JP 3124355	B2		7	G03G-009/087	Previous Publ. patent JP 5241370
JP 3247133	B2		10	G03G-009/087	Previous Publ. patent JP 5173366
KR 282314	B			G03G-009/087	Previous Publ. patent KR 94704018
					Based on patent WO 9313461

Abstract (Basic): WO 9313461 A

A binder resin for toners used in electrophotographic copiers etc. comprises a styrene-acryl copolymer consisting of a high molecular polymer (I) (15-40 wt.%) and a low molecular polymer (II) (60-85 wt.%). The styrene acyl polymer contains residual monomers and/or residual solvent to an amt. of 1000 ppm or lower. It has a glass-transition pt. of 50-68 deg.C., a softening pt. of 110-145 deg.C. and an acidity value (AVT) of 20 mgKOH/g or less. Polymer (I) has an average molecular wt. of  $3 \times 10^5$  -  $1.5 \times 10^6$ , and an acidity value (AVH) of 0.5-20 mgKOH/g. Polymer (II) has an average molecular wt. of 3000-60000 and an acidity value (AVL) of 0.025-40.

USE/ADVANTAGE - The binder resin has high fixability, excellent image characteristics and good initial charging properties. By using this toner, printers or copiers can provide high quality images without offsets or blockings. It is useful as a toner for electrophotographic copiers and printers

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): US 5518848 A

A binder resin blend for toners comprising a styrene-vinyl copolymer blend having an acid value (AVT) of not greater than 20 mg KOH/g and an AVH/AVL ratio of 0.025 to 40, containing up to no more than 1,000 ppm of residual monomers and/or a residual solvent, and having a glass transition temperature of 50deg. to 68deg. C. and a softening temperature of 110deg. to 145deg. C., wherein the vinyl monomer component of the copolymers of the blend is selected from the group consisting of (meth)acrylic acid, (meth)acrylic acid esters, maleic acid and esters thereof, fumaric acid and esters thereof, addition monomers of epsilon-caprolactam with acrylic monomers and bisphenol A adducts of acrylic monomers, the copolymers of the blend being comprised of 15 to 40% by weight of a high molecular weight polymer having a weight average molecular weight of  $3 \times 10^5$  to  $1.5 \times 10^6$  and an acid value (AVH) of 0.5 to 20 mg KOH/g and 60 to 85% by weight of a low molecular weight polymer having a weight average molecular weight of  $3 \times 10^3$  to  $6 \times 10^4$  and an acid value (AVL) of 0.5 to 20 mg KOH/g.

Dwg.0/0

Title Terms: BIND; RESIN; HIGH; QUALITY; IMAGE; TONER; ELECTROPHOTOGRAPHIC; COPY; IMAGE; HIGH; FIX; IMAGE; CHARACTERISTIC; INITIAL; CHARGE; PROPERTIES

Derwent Class: A13; A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): C09J-125/08; G03G-009/087; G03G-009/13

International Patent Class (Additional): C09J-133/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-C04; A04-F01A; A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0218 0231 0306 0307 0419 0495 0496 0565 0566 2541 2585  
2656 2667 2676 2806 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 034 04- 040 055 056 074 075 076 077 081 145 27& 28& 323 393 528  
575 583 589 597 604 608 609 658 659 725

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-173366

(43) 公開日 平成5年(1993)7月13日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/08

3 2 5

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平3-345328

(22) 出願日 平成3年(1991)12月26日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72) 発明者 伊藤 弘一

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2三菱

レイヨン株式会社豊橋事業所内

(72) 発明者 伊藤 昌宏

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2三菱

レイヨン株式会社豊橋事業所内

(72) 発明者 稲垣 元司

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2三菱

レイヨン株式会社豊橋事業所内

(54) 【発明の名称】 高画質トナー用レジン

(57) 【要約】

【目的】 定着性、非オフセット性、耐ブロッキング性および立ち上がり帯電に優れ、カブリのない鮮明な画像が得られる良好な良好な画像特性を有する高画質トナーを構成するトナー用レジンを得る。

【構成】 重量平均分子量が $3 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ であり、酸価(AV<sup>II</sup>)が $0.5 \sim 20 \text{ mg KOH/g}$ である高分子量重合体15~40重量%と、重量平均分子量が $3 \times 10^3 \sim 6 \times 10^4$ であり、酸価(AV<sup>I</sup>)が $0.5 \sim 20 \text{ mg KOH/g}$ である低分子量重合体60~85重量%とからなる酸価 $20 \text{ mg KOH/g}$ 以下のスチレン-アクリル系共重合体であって、AV<sup>II</sup>/AV<sup>I</sup>が $0.025 \sim 40$ 、残存モノマーおよび/または残存溶剤が $1000 \text{ ppm}$ 以下、ガラス転移温度が $50 \sim 68^\circ\text{C}$ 、軟化温度が $110 \sim 145^\circ\text{C}$ である高画質トナー用レジン。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量が $3 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ であり、酸価(AV<sup>g</sup>)が0.5~20mg KOH/gである高分子量重合体15~40重量%と、重量平均分子量が $3 \times 10^3 \sim 6 \times 10^4$ であり、酸価(AV<sup>l</sup>)が0.5~20mg KOH/gである低分子量重合体60~85重量%とからなる酸価20mg KOH/g以下のスチレン-アクリル系共重合体であって、AV<sup>g</sup>/AV<sup>l</sup>が0.025~40、残存モノマーおよび/または残存溶剤が1000ppm以下、ガラス転移温度が50~68℃、軟化温度が110~145℃であることを特徴とする高画質トナー用レジン。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法によるコピー機やプリンターに用いられる非オフセット性、定着性、耐ブロッキング性ならびに画像特性に優れた高画質トナー用レジンに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真法を利用したコピー機やプリンターは、印刷の高速化、画像特性の高品質化が計られ、これに用いられるトナーあるいはトナー用レジンにも、定着性、非オフセット性、画質特性に優れたものが要求されている。

【0003】一般に、高速タイプのコピー機やプリンターに使用されるトナー用レジンとしては、線状タイプのスチレン-アクリル系樹脂で、高分子量重合体と低分子量重合体との混合物として使用されている。従来、トナー用レジンの定着性、非オフセット性は、高分子量重合体と低分子量重合体の分子量や含有量をコントロールし、高分子量重合体と低分子量重合体のバランスを考慮して改良していた。また、画像特性については、高分子量重合体と低分子量重合体との混合比によってレジンの粉砕性をコントロールし、印刷時のトナーおよびトナー用レジンの過粉砕を防止して、カブリのない鮮明な画像を得る方法がなされていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、分子量の異なる重合体を混合する場合には、定着性と非オフセット性とのバランスが損われる恐れがあり、定着性と非オフセット性のバランスは十分なものではなかった。また、印刷速度の高速化に伴って、帯電発生工程においてトナーとキャリアが激しく混合され、トナーおよびトナー用レジンは過粉砕される場合が殆どであり、画像特性の改善も十分ではなかった。

【0005】画像特性に関しては、画像を形成する前工程である帯電工程に着目し、帯電がより安定して得られる方法として、酸モノマーを導入し立ち上がり帯電を改良する試みがなされていた。しかし、酸モノマーの導入により樹脂の酸価が高くなり、環境安定性、特に湿度に

よる影響により、帯電が安定して得られなかった。また、レジンに含有される残存モノマーや残存溶剤を低減して、画像のカブリを防止する方法も試みられているが、残存モノマーの低減だけでは鮮明な画像を得ることは困難であった。そこで、本発明の目的は、定着性と非オフセット性とのバランスに優れるとともに、画像特性ならびに耐ブロッキング性に優れたトナー用レジンを提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、このような状況に鑑み、トナー用レジンについて鋭意検討した結果、トナー用レジンの高分子量重合体と低分子量重合体との分子量、混合比、酸価およびその比率をコントロールし、残存モノマーおよび残存溶剤の含有量、ガラス転移温度、軟化温度および酸価のバランスをとることにより定着性、非オフセット性、画像特性および耐ブロッキング性に優れ、立ち上がり帯電等の帯電特性の良好な高画質トナー用レジンを得られることを見出し、本発明に到達したものである。

【0007】すなわち、本発明の高画質トナー用レジンは、重量平均分子量が $3 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ であり、酸価(AV<sup>g</sup>)が0.5~20mg KOH/gである高分子量重合体15~40重量%と、重量平均分子量が $3 \times 10^3 \sim 6 \times 10^4$ であり、酸価(AV<sup>l</sup>)が0.5~20mg KOH/gである低分子量重合体60~85重量%とからなる酸価20mg KOH/g以下のスチレン-アクリル系共重合体であって、AV<sup>g</sup>/AV<sup>l</sup>が0.025~40、残存モノマーおよび/または残存溶剤が1000ppm以下、ガラス転移温度が50~68℃、軟化温度が110~145℃であることを特徴とするものである。

【0008】本発明のトナー用レジンに用いられるスチレン-アクリル系共重合体は、スチレン系モノマーとアクリル系モノマーを含むラジカル重合可能な重合性ビニルモノマーとを共重合したものであろう。使用されるモノマーは特に限定されるものではないが、スチレン系モノマーとしては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、3,4-ジクロシルスチレン等が挙げられ、これらの1種または2種以上を使用することができる。

【0009】また、重合性ビニル系モノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸イソブチ

ル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸フェニル、アクリル酸アルキル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸2-ヒドロキシメチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ベンジル、メタアクリル酸、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸n-ブチル、メタアクリル酸t-ブチル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸ラウリル、メタアクリル酸ステアリル、メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸アルキル、メタアクリル酸グリシジル、メタアクリル酸2-ヒドロキシメチル、メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタアクリル酸ベンジル、メタアクリル酸ジメチルアミノエチル、メタアクリル酸ジエチルアミノエチル等のアクリル系モノマー、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸、フマル酸ブチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジイソブチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル等の不飽和二塩基酸、ε-カプロラクトンとアクリル系モノマーとを付加したモノマー、ビスフェノールA誘導体系アクリル系モノマー等が挙げられ、これらの1種または2種以上を使用することができる。

【0010】また、本発明においては、分子量を調整するために連鎖移動剤を使用することもできる。連鎖移動剤としては、α-メチルスチレンダイマー、n-ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、n-オクチルメルカプタン等が挙げられる。

【0011】上記のような成分から得られた本発明のトナー用レジンは、重量平均分子量が $3 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ である高分子量重合体15~40重量%と、重量平均分子量が $3 \times 10^3 \sim 6 \times 10^4$ である低分子量重合体60~85重量%からなる。高分子量重合体および低分子量重合体の重量平均分子量と混合比が、それぞれ上記範囲にある場合に、定着性と非オフセット性のバランスに優れている。好ましくは、重量平均分子量が $4 \times 10^5 \sim 9 \times 10^5$ である高分子量重合体20~35重量%と、重量平均分子量が $4 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ である低分子量重合体65~80重量%からなるトナー用レジンである。

【0012】また、本発明のトナー用レジンでは、高分子量重合体の酸価( $AV^H$ )が0.5~20mg KOH/g、低分子量重合体の酸価( $AV^L$ )が0.5~20mg KOH/gであり、 $AV^H/AV^L$ が0.025~40であるとともに、レジンの酸価が20mg KOH/g以下である。これらの酸価を満足するトナー用レジンは耐湿性に優れ、トナー化の際に使用される顔料、荷電制御剤、ワックス等の添加剤の分散性が良好で、トナーの帯電性が安定し、環境に影響されない鮮明な画像が得られるものである。好ましくは、高分子量重合体の酸価

( $AV^H$ )が0.5~15mg KOH/g、低分子量重合体の酸価( $AV^L$ )が0.5~15mg KOH/g、 $AV^H/AV^L$ が0.025~30であり、レジンの酸価が15mg KOH/g以下の範囲である。

【0013】すなわち、高分子量重合体の酸価と低分子量重合体の酸価の比率( $AV^H/AV^L$ )は、画像特性との関係から両重合体の酸価のバランスを考慮したもので、 $AV^H/AV^L$ が0.025未満では低分子量重合体の酸価が大きく、耐湿性に劣り安定した画像を得るのが困難であり、逆に40を超えると高分子量重合体の酸価が大きく、耐湿性に劣り安定した画像が得られ難く、レジンの粉碎性にも劣るためである。また、高分子量重合体および低分子量重合体の酸価が0.5mg KOH/g未満ではレジンの製造が困難であり、逆に、20mg KOH/gを超える場合には、耐湿性に劣り安定した画像が得られ難いためである。さらに、レジンの酸価が20mg KOH/gを超える場合も、耐湿性に劣り安定した画像が得られ難いためである。

【0014】本発明のトナー用レジンにおいては、残存モノマーおよび/または残存溶剤が1000ppm以下であり、好ましくは800ppm以下の範囲である。これは、残存モノマーおよび/または残存溶剤が1000ppmを超えると、画像にカブリが生じ鮮明な画像が得られないためである。

【0015】上記酸価、残存モノマーおよび/残存溶剤の範囲を満足する本発明のトナー用レジンにおいて、マイナス帯電トナーを得るためにはモノマーとしてアクリル酸2-ヘチルヘキシルを、プラス帯電トナーを得るためにはメタアクリル酸ジエチルアミノエチルを使用することが、立ち上がり帯電等の帯電特性の観点から好ましい。アクリル酸2-ヘチルヘキシルは、5~30重量%の範囲で使用する事が好ましく、アクリル酸2-ヘチルヘキシルが5重量%未満では、トナーのマイナス帯電性が弱く、30重量%を超えるとレジンのガラス転移温度が低下し、耐ブロッキング性に劣るためである。また、メタアクリル酸ジエチルアミノエチルは0.1~5重量%の範囲で使用する事が好ましく、さらに好ましくは1~4重量%の範囲である。これは、メタアクリル酸ジエチルアミノエチルが0.1重量%未満では、トナーのプラス帯電性が弱く、5重量%を超えると耐湿性に劣るためである。

【0016】また、本発明のトナー用レジンのガラス転移温度は50~68℃の範囲であり、好ましくは54~66℃の範囲である。これは、トナー用レジンのガラス転移温度を上記範囲とすることによって、定着性を損なうことなく耐ブロッキング性を良好にできるためであり、ガラス転移温度が50℃未満では耐ブロッキング性が十分でなくトナーの保存性に劣り、68℃を超えると定着性に劣るためである。

【0017】さらに、本発明においては、トナーの定着

性の観点から、トナー用レジンの軟化温度は110～145℃の範囲であり、好ましくは120～140℃の範囲である。これは、軟化温度が110℃未満では非オフセット性に劣り、逆に145℃を超えると定着性が劣るためである。

【0018】本発明のトナー用レジンの製造方法は特に限定されるものではなく、それぞれの分子量分布を有する重合体を混合して、押出機、ニーダー、ミキサー等で熔融混練してもよいし、懸濁重合法、溶液重合法、乳化重合法、塊状重合法等の重合法あるいはこれらを組合せた方法等で製造してもよい。それぞれの重合法を組合せてレジンを得る場合には、乳化-懸濁重合、塊状-懸濁重合、溶液-懸濁重合、懸濁-懸濁重合、塊状-溶液重合、溶液-溶液重合、塊状-塊状重合の組合せが好ましい。

【0019】また、残存モノマーあるいは残存溶剤の処理は、90℃以上で熱処理を行う工程および/または蒸留工程を重合後に行うことが好ましい。特に、熱処理を行う場合には、残存モノマー処理を目的とした開始剤を使用することが好ましく、蒸留工程を行う場合には100℃以上で行うことが好ましい。

【0020】さらに、トナー用レジンの重合には、過酸化物系開始剤やアゾ系開始剤等のラジカル重合触媒の1種あるいは2種以上を使用することができる。ラジカル重合触媒としては、例えば、過硫酸カリウム、過酸化ベンゾイル、*t*-ブチルパーオキシベンゾエイト、2,2-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、1,1-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)等が挙げられる。

【0021】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を具体的に説明する。実施例において、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定値であり、テトラヒドロフランを溶剤とし、東ソー社製HCL-8020により測定し、ポリスチレン換算により求めた。酸価は、トルエン溶媒中でKOHによる滴定法により求めた。ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、サンプルを100℃でメルトクエンチした後、示差型熱量計によって昇温速度10℃/minで測定した。軟化温度は、島津製作所社製フローテスターCFT-500を使用して、荷重30Kg、昇温速度3℃/分、ノズル1.0mmφ×10mmの条件で測定し、サンプルが1/2流出した時の温度を測定し、これを軟化温度とした。残存モノマーおよび残存溶剤の含有量は、ガスクロマトグラフィーにより求めた。

【0022】定着性、非オフセット性は、複写速度を自由に変えることの可能なマイナス帯電トナー用あるいはプラス帯電トナー用の複写機を使用して、印刷速度を500mm/秒に設定して評価した。画像特性は、複写速度を自由に変えることの可能なマイナス帯電トナー用あ

るいはプラス帯電トナー用の複写機を使用して、印刷速度を500mm/秒に設定して、トナーが十分に定着する温度で5000枚のコピーを行い、得られた画像のカブリ現象の有無によって評価した。

【0023】立ち上がり帯電性は、キャリアとトナーをボールミルで攪拌混合した後、ブローオフ測定装置で帯電量を測定し、帯電量が安定するまでの時間を測定した。

【0024】耐ブロッキング性は、トナー1gを50℃に保った熱風乾燥機内で50時間放置後のトナーの凝集状態により評価した。

【0025】製造例1

温度計、攪拌機、蒸留塔を備えた反応容器に、脱イオン水6000重量部とアリルアルコール誘導体の反応性乳化剤5重量部の混合液を投入した後、スチレン780重量部、アクリル酸2-エチルヘキシル200重量部、メタアクリル酸20重量部および過硫酸カリウム2.5重量部の混合液を投入した。その後、反応容器にN<sub>2</sub>ガスを導入して約1時間N<sub>2</sub>置換を行い、攪拌回転数を1500rpmに保持し、反応系を72℃まで昇温し乳化重合を約3時間行いエマルジョンを得た。次いで、反応系を100℃まで昇温し残存モノマーと脱イオン水との混合液1200ccを流出させた。その後、温度を下げてエマルジョンを塩析しレジンを得た。得られたレジンは、酸価が11.3mg KOH/gで、重量平均分子量が7.5×10<sup>5</sup>であった。

【0026】製造例2

温度計、攪拌機、蒸留塔を備えた反応容器に、脱イオン水6000重量部とアリルアルコール誘導体の反応性乳化剤5重量部の混合液を投入した後、スチレン795重量部、アクリル酸2-エチルヘキシル200重量部、メタアクリル酸5重量部および過硫酸カリウム3重量部の混合液を投入した。その後、反応容器にN<sub>2</sub>ガスを導入して約1時間N<sub>2</sub>置換を行い、攪拌回転数を1500rpmに保持し、反応系を75℃まで昇温し乳化重合を約3時間行いエマルジョンを得た。次いで、反応系を100℃まで昇温し残存モノマーと脱イオン水との混合液1200ccを流出させた。その後、温度を下げてエマルジョンを塩析しレジンを得た。得られたレジンは、酸価が3.2mg KOH/gで、重量平均分子量が4.5×10<sup>5</sup>であった。

【0027】製造例3

温度計、攪拌機、蒸留塔を備えた反応容器に、脱イオン水6000重量部とアリルアルコール誘導体の反応性乳化剤5重量部の混合液を投入した後、スチレン770重量部、アクリル酸2-エチルヘキシル200重量部、メタアクリル酸30重量部および過硫酸カリウム2重量部の混合液を投入した。その後、反応容器にN<sub>2</sub>ガスを導入して約1時間N<sub>2</sub>置換を行い、攪拌回転数を1500rpmに保持し、反応系を68℃まで昇温し乳化重合を約

7

3時間行いエマルジョンを得た。次いで、反応系を100℃まで昇温し残存モノマーと脱イオン水との混合液1200ccを流出させた。その後、温度を下げてエマルジョンを塩析しレジンを3を得た。得られたレジンは、酸価が18、2mg KOH/gで、重量平均分子量が $1.05 \times 10^4$ であった。

## 【0028】製造例4

温度計、攪拌機、蒸留塔を備えた反応容器に、脱イオン水6000重量部とアリルアルコール誘導体の反応性乳化剤5重量との混合液を投入した後、スチレン795重量部、アクリル酸n-ブチル200重量部、メタアクリル酸5重量部および過硫酸カリウム2.5重量部の混合液を投入した。その後、反応容器にN<sub>2</sub>ガスを導入して約1時間N<sub>2</sub>置換を行い、攪拌回転数を150rpmに保持し、反応系を72℃まで昇温し乳化重合を約3時間行いエマルジョンを得た。次いで、反応系を100℃まで昇温し残存モノマーと脱イオン水との混合液1200ccを流出させた。その後、温度を下げてエマルジョンを塩析しレジンを4を得た。得られたレジンは、酸価が3.3mg KOH/gで、重量平均分子量が $7.5 \times 10^5$ であった。

## 【0029】製造例5

温度計、攪拌機、蒸留塔を備えた反応容器に、脱イオン水2000重量部とポリビニルアルコール4.5重量との混合液を投入した後、スチレン780重量部、アクリル酸2-エチルヘキシル200重量部、メタアクリル酸20重量部およびα-メチルスチレンダイマー10重量部の混合液を投入し、攪拌回転数を350rpmに保持して過酸化ベンゾイル80重量部とt-ブチルパーオキシベンゾエイト10重量部を投入した。その後、反応容器を密閉状態に保持して、反応系の温度を130℃まで約30分間で昇温し懸濁重合を約2時間行った。次いで、反応系の温度を100℃まで下げ、反応系を常圧にもどし、残存モノマー約400ccを脱イオン水とともに反応系外に流出させた。その後、反応系を90℃に保持して水酸化ナトリウム15重量部を投入して、約30分間アルカリ処理を行った。反応系を室温まで下げてレジンを5を得た。得られたレジンは、酸価が12.9mg KOH/gで、重量平均分子量が $9 \times 10^3$ であった。

## 【0030】製造例6

温度計、攪拌機、蒸留塔を備えた反応容器に、脱イオン水2000重量部とポリビニルアルコール4.5重量との混合液を投入した後、スチレン795重量部、アクリル酸2-エチルヘキシル200重量部、メタアクリル酸5重量部およびα-メチルスチレンダイマー15重量部の混合液を投入し、攪拌回転数を350rpmに保持して過酸化ベンゾイル80重量部とt-ブチルパーオキシベンゾエイト10重量部を投入した。その後、反応容器を密閉状態に保持して、反応系の温度を130℃まで約

8

30分間で昇温し懸濁重合を約2時間行った。次いで、反応系の温度を100℃まで下げ、反応系を常圧にもどし、残存モノマー約400ccを脱イオン水とともに反応系外に流出させた。その後、反応系を90℃に保持して水酸化ナトリウム15重量部を投入して、約30分間アルカリ処理を行った。反応系を室温まで下げてレジンを6を得た。得られたレジンは、酸価が2.9mg KOH/gで、重量平均分子量が $4.5 \times 10^3$ であった。

## 【0031】製造例7

温度計、攪拌機、蒸留塔を備えた反応容器に、脱イオン水2000重量部とポリビニルアルコール4.5重量との混合液を投入した後、スチレン770重量部、アクリル酸2-エチルヘキシル200重量部、メタアクリル酸30重量部およびα-メチルスチレンダイマー5重量部の混合液を投入し、攪拌回転数を350rpmに保持して過酸化ベンゾイル80重量部とt-ブチルパーオキシベンゾエイト10重量部を投入した。その後、反応容器を常圧に保持して、反応系の温度を88℃まで約30分間で昇温し懸濁重合を約2時間行った。次いで、反応系の温度を100℃まで昇温し、残存モノマー約400ccを脱イオン水とともに反応系外に流出させた。その後、反応系を90℃に保持して水酸化ナトリウム15重量部を投入して、約30分間アルカリ処理を行った。反応系を室温まで下げてレジンを7を得た。得られたレジンは、酸価が18.9mg KOH/gで、重量平均分子量が $1.75 \times 10^4$ であった。

## 【0032】製造例8

温度計、攪拌機、蒸留塔を備えた反応容器に、脱イオン水2000重量部とポリビニルアルコール4.5重量との混合液を投入した後、スチレン795重量部、アクリル酸n-ブチル170重量部、メタアクリル酸5重量部およびメタアクリル酸ジエチルアミノエチル30重量部の混合液を投入し、攪拌回転数を350rpmに保持して2,2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)70重量部を投入した。その後、反応容器を常圧に保持して、反応系の温度を78℃まで約30分間で昇温し懸濁重合を約2時間行った。次いで、反応系の温度を100℃まで昇温し、残存モノマー約400ccを脱イオン水とともに反応系外に流出させた。その後、反応系を室温まで下げてレジンを8を得た。得られたレジンは、酸価が2.9mg KOH/gで、重量平均分子量が $2.85 \times 10^4$ であった。

## 【0033】製造例9

温度計、攪拌機、蒸留塔を備えた反応容器に、脱イオン水2000重量部とポリビニルアルコール4.5重量との混合液を投入した後、スチレン795重量部、アクリル酸n-ブチル190重量部、メタアクリル酸5重量部およびメタアクリル酸ジエチルアミノエチル10重量部の混合液を投入し、攪拌回転数を350rpmに保持して2,2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)80



重量部と1, 1-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル) 10重量部を投入した。その後、反応容器を密閉状態に保持して、反応系の温度を100℃まで約30分間で昇温し懸濁重合を約2時間行った。次いで、反応系の温度を100℃に維持したまま、残存モノマー約400ccを脱イオン水とともに反応系外に流出させた。その後、反応系を室温まで下げてレジン9を得た。得られたレジン9は、酸価が2.5mg KOH/gで、重量平均分子量が $8.5 \times 10^3$ であった。

#### 【0034】製造例10

温度計、攪拌機、蒸留塔を備えた反応容器に、脱イオン水2000重量部とポリビニルアルコール4.5重量部の混合液を投入した後、スチレン790重量部、アクリル酸n-ブチル150重量部、メタアクリル酸5重量部およびメタアクリル酸ジエチルアミノエチル50重量部の混合液を投入し、攪拌回転数を350rpmに保持して2, 2-アゾビス(2-メチルプロピルニトリル) 50重量部を投入した。その後、反応容器を常圧に保持して、反応系の温度を78℃まで約30分間で昇温し懸濁重合を約2時間行った。次いで、反応系の温度を100℃まで昇温し、残存モノマー約400ccを脱イオン水とともに反応系外に流出させた。その後、反応系を室温まで下げてレジン10を得た。得られたレジン10は、酸価が2.1mg KOH/gで、重量平均分子量が $5.55 \times 10^4$ であった。

#### 【0035】製造例11

温度計、攪拌機、蒸留塔を備えた反応容器に、脱イオン水6000重量部とアリルアルコール誘導体の反応性乳化剤5重量部の混合液を投入した後、スチレン800重量部、アクリル酸n-ブチル200重量部および過硫酸カリウム2.5重量部の混合液を投入した。その後、反応容器にN<sub>2</sub>ガスを導入し約1時間N<sub>2</sub>置換を行い、攪拌回転数を150rpmに保持し、反応系を72℃まで昇温し乳化重合を約3時間行いエマルジョンを得た。次いで、反応系を100℃まで昇温し残存モノマーと脱イオン水との混合液1200ccを流出させた。その後、温度を下げてエマルジョンを塩析しレジン11を得た。得られたレジン11は、酸価が0.5mg KOH/gで、重量平均分子量が $7 \times 10^5$ であった。

#### 【0036】製造例12

温度計、攪拌機、蒸留塔を備えた反応容器に、脱イオン水2000重量部とポリビニルアルコール4.5重量部の混合液を投入した後、スチレン800重量部、アクリル酸n-ブチル200重量部およびα-メチルスチレンジマー10重量部の混合液を投入し、攪拌回転数を350rpmに保持して過酸化ベンゾイル80重量部とt-ブチルパーオキシベンゾエイト10重量部を投入した。その後、反応容器を密閉状態に保持して、反応系の温度を130℃まで約30分間で昇温し懸濁重合を約2時間行った。次いで、反応系の温度を100℃まで下

げ、反応系を常圧にもどし、残存モノマー約400ccを脱イオン水とともに反応系外に流出させた。その後、反応系を90℃に保持して水酸化ナトリウム15重量部を投入して、約30分間アルカリ処理を行った。反応系を室温まで下げてレジン12を得た。得られたレジン12は、酸価が0.5mg KOH/gで、重量平均分子量が $8.7 \times 10^3$ であった。

#### 【0037】製造例13

温度計、攪拌機、蒸留塔を備えた反応容器に、脱イオン水6000重量部とアリルアルコール誘導体の反応性乳化剤5重量部の混合液を投入した後、スチレン660重量部、アクリル酸n-ブチル300重量部、メタアクリル酸40重量部および過硫酸カリウム2.5重量部の混合液を投入した。その後、反応容器にN<sub>2</sub>ガスを導入して約1時間N<sub>2</sub>置換を行い、攪拌回転数を150rpmに保持し、反応系を72℃まで昇温し乳化重合を約3時間行いエマルジョンを得た。次いで、反応系を100℃まで昇温し残存モノマーと脱イオン水との混合液1200ccを流出させた。その後、温度を下げてエマルジョンを塩析しレジン13を得た。得られたレジン13は、酸価が26.5mg KOH/gで、重量平均分子量が $7.5 \times 10^5$ であった。

#### 【0038】製造例14

温度計、攪拌機、蒸留塔を備えた反応容器に、脱イオン水2000重量部とポリビニルアルコール4.5重量部の混合液を投入した後、スチレン660重量部、アクリル酸n-ブチル300重量部、メタアクリル酸40重量部およびα-メチルスチレンジマー10重量部の混合液を投入し、攪拌回転数を350rpmに保持して過酸化ベンゾイル80重量部とt-ブチルパーオキシベンゾエイト10重量部を投入した。その後、反応容器を密閉状態に保持して、反応系の温度を130℃まで約30分間で昇温し懸濁重合を約2時間行った。次いで、反応系の温度を100℃まで下げ、反応系を常圧にもどし、残存モノマー約400ccを脱イオン水とともに反応系外に流出させた。その後、反応系を90℃に保持して水酸化ナトリウム15重量部を投入して、約30分間アルカリ処理を行った。反応系を室温まで下げてレジン14を得た。得られたレジン14は、酸価が26.4mg KOH/gで、重量平均分子量が $9 \times 10^3$ であった。

#### 【0039】製造例15

温度計、攪拌機、蒸留塔を備えた反応容器に、脱イオン水6000重量部とアリルアルコール誘導体の反応性乳化剤5重量部の混合液を投入した後、スチレン795重量部、アクリル酸n-ブチル200重量部、メタアクリル酸5重量部および過硫酸カリウム2.5重量部の混合液を投入した。その後、反応容器にN<sub>2</sub>ガスを導入して約1時間N<sub>2</sub>置換を行い、攪拌回転数を150rpmに保持し、反応系を72℃まで昇温し乳化重合を約3時間行いエマルジョンを得た。次いで、反応系の温度を下



てエマルジョンを塩析しレジン15を得た。得られたレジン15は、酸価が3.3mg KOH/gで、重量平均分子量が $7.5 \times 10^5$ であった。

#### 【0040】製造例16

温度計、攪拌機、蒸留塔を備えた反応容器に、脱イオン水2000重量部とポリビニルアルコール4.5重量部の混合液を投入した後、スチレン795重量部、アクリル酸n-ブチル190重量部、メタアクリル酸5重量部およびメタアクリル酸ジエチルアミノエチル10重量部の混合液を投入し、攪拌回転数を350rpmに保持して2, 2-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)80重量部と1, 1-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)10重量部を投入した。その後、反応容器を密閉状態に保持して、反応系の温度を100℃まで約30分間で昇温し懸濁重合を約2時間行った。次いで、反応系の温度を室温まで下げてレジン16を得た。得られたレジン16は、酸価が2.5mg KOH/gで、重量平均分子量が $8.5 \times 10^5$ であった。

#### 【0041】実施例1

製造例1で得たレジン1を20重量部および製造例5で得たレジン5を80重量部を、ミキサーを用いて180℃でブレンドしてトナー用レジンを得た。得られたトナー用レジンは、ガラス転移温度が64℃、軟化温度が135℃、酸価が12.5mg KOH/g、 $AV^B / AV^I$ が0.88であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、高分子領域と低分子量領域に二つのピークが存在し、高分子領域の重量平均分子量は $6.8 \times 10^5$ で、低分子量領域の重量平均分子量は $9.1 \times 10^3$ であった。さらに、残存モノマー量は50ppm以下であった。

【0042】一方、得られたトナー用レジン92重量部、カーボンブラック5重量部、低分子量ポリプロピレンワックス3重量部を混合し、二軸の押出機を用いて150℃の条件下で混練し、冷却後に微粉砕、分級してトナーを製造した。得られたトナーのトナー特性の評価をマイナス帯電用の複写機を用いて行った結果、定着性、非オフセット性および耐ブロッキング性ともに優れていた。また、画像特性では、カブリのない鮮明な画像が得られた。さらに、立ち上がり帯電性は、マイナスに大きく帯電し帯電量は5分間で安定し良好であった。

#### 【0043】実施例2

製造例2で得たレジン2を38重量部および製造例5で得たレジン5を62重量部を用いた以外は、実施例1と同様の条件でトナー用レジンを得た。得られたトナー用レジンは、ガラス転移温度が66℃、軟化温度が138℃、酸価が9.2mg KOH/g、 $AV^B / AV^I$ が0.24であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、高分子領域と低分子量領域に二つのピークが存在し、高分子領域の重量平均分子量は $3.9 \times 10^5$ で、低分子量領域の重量

平均分子量は $9 \times 10^3$ であった。さらに、残存モノマー量は50ppm以下であった。

【0044】得られたトナー用レジンを、実施例1と同様の方法でトナー化し、マイナス帯電用の複写機を用いてトナー特性の評価を行った。その結果、定着性、非オフセット性および耐ブロッキング性ともに優れていた。また、画像特性では、カブリのない鮮明な画像が得られた。さらに、立ち上がり帯電性は、マイナスに大きく帯電し帯電量は3分間で安定し良好であった。

#### 10 【0045】実施例3

製造例2で得たレジン2を30重量部および製造例7で得たレジン7を70重量部を用いた以外は、実施例1と同様の条件でトナー用レジンを得た。得られたトナー用レジンは、ガラス転移温度が62℃、軟化温度が143℃、酸価が14.19mg KOH/g、 $AV^B / AV^I$ が0.174であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、高分子領域と低分子量領域に二つのピークが存在し、高分子領域の重量平均分子量は $3.91 \times 10^5$ で、低分子量領域の重量平均分子量は $1.7 \times 10^4$ であった。さらに、残存モノマー量は50ppm以下であった。

【0046】得られたトナー用レジンを、実施例1と同様の方法でトナー化し、マイナス帯電用の複写機を用いてトナー特性の評価を行った。その結果、非オフセット性および耐ブロッキング性ともに優れていた。定着性は、やや劣っていたが実用上は問題とならない程度であった。また、画像特性では、カブリのない鮮明な画像が得られた。さらに、立ち上がり帯電性は、マイナスに大きく帯電し帯電量は6分間で安定し良好であった。

#### 30 【0047】実施例4

製造例3で得たレジン3を17重量部および製造例6で得たレジン6を83重量部を用いた以外は、実施例1と同様の条件でトナー用レジンを得た。得られたトナー用レジンは、ガラス転移温度が57℃、軟化温度が121℃、酸価が7.3mg KOH/g、 $AV^B / AV^I$ が6.48であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、高分子領域と低分子量領域に二つのピークが存在し、高分子領域の重量平均分子量は $9 \times 10^5$ で、低分子量領域の重量平均分子量は $4.6 \times 10^3$ であった。さらに、残存モノマー量は50ppm以下であった。

【0048】得られたトナー用レジンを、実施例1と同様の方法でトナー化し、マイナス帯電用の複写機を用いてトナー特性の評価を行った。その結果、定着性、非オフセット性および耐ブロッキング性ともに優れていた。また、画像特性では、カブリのない鮮明な画像が得られた。さらに、立ち上がり帯電性は、マイナスに大きく帯電し帯電量は3分間で安定し良好であった。

#### 【0049】実施例5

50 製造例11で得たレジン11を17重量部および製造例

7で得たレジン7を83量部を用いた以外は、実施例1と同様の条件でトナー用レジンを得た。得られたトナー用レジンは、ガラス転移温度が58℃、軟化温度が123℃、酸価が15.7mg KOH/g、 $AV^B / AV^A$ が0.03であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、高分子領域と低分子量領域に二つのピークが存在し、高分子領域の重量平均分子量は $6.1 \times 10^5$ で、低分子量領域の重量平均分子量は $1.76 \times 10^4$ であった。さらに、残存モノマー量は50ppm以下であった。

【0050】得られたトナー用レジンを、実施例1と同様の方法でトナー化し、マイナス帯電用の複写機を用いてトナー特性の評価を行った。その結果、定着性、非オフセット性および耐ブロッキング性ともに優れていた。また、画像特性では、カブリのない鮮明な画像が得られた。さらに、立ち上がり帯電性は、マイナスに大きく帯電し帯電量は6分間で安定し良好であった。

#### 【0051】実施例6

製造例3で得たレジン3を35量部および製造例12で得たレジン12を65量部を用いた以外は、実施例1と同様の条件でトナー用レジンを得た。得られたトナー用レジンは、ガラス転移温度が60℃、軟化温度が134℃、酸価が6.9mg KOH/g、 $AV^B / AV^A$ が37.6であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、高分子領域と低分子量領域に二つのピークが存在し、高分子領域の重量平均分子量は $9 \times 10^5$ で、低分子量領域の重量平均分子量は $8.6 \times 10^3$ であった。さらに、残存モノマー量は50ppm以下であった。

【0052】得られたトナー用レジンを、実施例1と同様の方法でトナー化し、マイナス帯電用の複写機を用いてトナー特性の評価を行った。その結果、定着性、非オフセット性および耐ブロッキング性ともに優れていた。また、画像特性では、カブリのない鮮明な画像が得られた。さらに、立ち上がり帯電性は、マイナスに大きく帯電し帯電量は3分間で安定し良好であった。

#### 【0053】実施例7

製造例3で得たレジン3を17量部および製造例12で得たレジン12を83量部を用いた以外は、実施例1と同様の条件でトナー用レジンを得た。得られたトナー用レジンは、ガラス転移温度が55℃、軟化温度が118℃、酸価が2.4mg KOH/g、 $AV^B / AV^A$ が22.6であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、高分子領域と低分子量領域に二つのピークが存在し、高分子領域の重量平均分子量は $6.8 \times 10^5$ で、低分子量領域の重量平均分子量は $8.6 \times 10^3$ であった。さらに、残存モノマー量は55ppm程度であった。

【0054】得られたトナー用レジンを、実施例1と同様の方法でトナー化し、マイナス帯電用の複写機を用い

てトナー特性の評価を行った。その結果、定着性、非オフセット性および耐ブロッキング性ともに優れていた。また、画像特性では、カブリのない鮮明な画像が得られた。さらに、立ち上がり帯電性は、マイナスに大きく帯電し帯電量は3分間で安定し良好であった。

#### 【0055】実施例8

製造例4で得たレジン4を30量部および製造例8で得たレジン8を70量部を用いた以外は、実施例1と同様の条件でトナー用レジンを得た。得られたトナー用レジンは、ガラス転移温度が58℃、軟化温度が131℃、酸価が3.1mg KOH/g、 $AV^B / AV^A$ が1.14であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、高分子領域と低分子量領域に二つのピークが存在し、高分子領域の重量平均分子量は $6.85 \times 10^5$ で、低分子量領域の重量平均分子量は $2.86 \times 10^4$ であった。さらに、残存モノマー量は300ppm程度であった。

【0056】得られたトナー用レジンを、実施例1と同様の方法でトナー化し、プラス帯電用の複写機を用いてトナー特性の評価を行った。その結果、定着性、非オフセット性および耐ブロッキング性ともに優れていた。また、画像特性では、カブリのない鮮明な画像が得られた。さらに、立ち上がり帯電性は、プラスに大きく帯電し帯電量は3分間で安定し良好であった。

#### 【0057】実施例9

製造例4で得たレジン4を30量部および製造例9で得たレジン9を70量部を用いた以外は、実施例1と同様の条件でトナー用レジンを得た。得られたトナー用レジンは、ガラス転移温度が53℃、軟化温度が132℃、酸価が2.7mg KOH/g、 $AV^B / AV^A$ が1.32であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、高分子領域と低分子量領域に二つのピークが存在し、高分子領域の重量平均分子量は $6.8 \times 10^5$ で、低分子量領域の重量平均分子量は $8.7 \times 10^3$ であった。さらに、残存モノマー量は800ppm程度であった。

【0058】得られたトナー用レジンを、実施例1と同様の方法でトナー化し、プラス帯電用の複写機を用いてトナー特性の評価を行った。その結果、定着性および非オフセット性に優れていた。耐ブロッキング性は、ブロッキング現象が若干見られたが実用上は問題のない程度であった。また、画像特性では、カブリのない鮮明な画像が得られた。さらに、立ち上がり帯電性は、プラスに大きく帯電し帯電量は6分間で安定し良好であった。

#### 【0059】実施例10

製造例4で得たレジン4を30量部および製造例10で得たレジン10を70量部を用いた以外は、実施例1と同様の条件でトナー用レジンを得た。得られたトナー用レジンは、ガラス転移温度が62℃、軟化温度が142℃、酸価が2.1mg KOH/g、 $AV^B / AV^A$

が1.57であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、高分子領域および低分子量領域に二つのピークが存在し、高分子領域の重量平均分子量は $6.8 \times 10^5$ で、低分子量領域の重量平均分子量は $5.6 \times 10^4$ であった。さらに、残存モノマー量は100ppm程度であった。

【0060】得られたトナー用レジンを、実施例1と同様の方法でトナー化し、プラス帯電用の複写機を用いてトナー特性の評価を行った。その結果、非オフセット性および耐ブロッキング性に優れていた。定着性は、やや劣っていたが実用上は問題のない程度であった。また、画像特性では、カブリのない鮮明な画像が得られた。さらに、立ち上がり帯電性は、プラスに大きく帯電し帯電量は3分間で安定し良好であった。

#### 【0061】比較例1

製造例13で得たレジンを30重量部および製造例14で得たレジンを70重量部を用いた以外は、実施例1と同様の条件でトナー用レジンを得た。得られたトナー用レジンは、ガラス転移温度が43℃、軟化温度が132℃、酸価が26.1mg KOH/g、 $AV^B / AV^L$ が1.00であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、高分子領域と低分子量領域に二つのピークが存在し、高分子領域の重量平均分子量は $6.8 \times 10^5$ で、低分子量領域の重量平均分子量は $9.1 \times 10^3$ であった。さらに、残存モノマー量は50ppm以下であった。

【0062】得られたトナー用レジンを、実施例1と同様の方法でトナー化し、プラス帯電用およびマイナス帯電用の複写機を用いてトナー特性の評価を行った。その結果、定着性および非オフセット性には優れていた。耐ブロッキング性は、ブロッキング現象が多く見られ不良であった。また、画像特性では、カブリが若干生じていたが実用上は問題のない程度であった。さらに、立ち上がり帯電性は、プラスおよびマイナスともに帯電が弱く、帯電量は安定せず増加傾向が続き不良であった。

#### 【0063】比較例2

製造例13で得たレジンを30重量部および製造例12で得たレジンを70重量部を用いた以外は、実施例1と同様の条件でトナー用レジンを得た。得られたトナー用レジンは、ガラス転移温度が54℃、軟化温度が133℃、酸価が8.3mg KOH/g、 $AV^B / AV^L$ が53.0であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、高分子領域と低分子量領域に二つのピークが存在し、高分子領域の重量平均分子量は $6.8 \times 10^5$ で、低分子量領域の重量平均分子量は $8.8 \times 10^3$ であった。さらに、残存モノマー量は50ppm以下であった。

【0064】得られたトナー用レジンを、実施例1と同様の方法でトナー化し、プラス帯電用およびマイナス帯電用の複写機を用いてトナー特性の評価を行った。その

結果、定着性、非オフセット性および耐ブロッキング性には優れていた。また、画像特性では、カブリが若干生じていたが実用上は問題のない程度であった。さらに、立ち上がり帯電性は、プラスおよびマイナスともに帯電が弱く、帯電量は安定せず増加傾向が続き不良であった。

#### 【0065】比較例3

製造例11で得たレジンを30重量部および製造例14で得たレジンを70重量部を用いた以外は、実施例1と同様の条件でトナー用レジンを得た。得られたトナー用レジンは、ガラス転移温度が60℃、軟化温度が135℃、酸価が18.6mg KOH/g、 $AV^B / AV^L$ が0.02であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、高分子領域と低分子量領域に二つのピークが存在し、高分子領域の重量平均分子量は $6.8 \times 10^5$ で、低分子量領域の重量平均分子量は $9 \times 10^3$ であった。さらに、残存モノマー量は50ppm以下であった。

【0066】得られたトナー用レジンを、実施例1と同様の方法でトナー化し、プラス帯電用およびマイナス帯電用の複写機を用いてトナー特性の評価を行った。その結果、定着性、非オフセット性および耐ブロッキング性には優れていた。また、画像特性では、カブリが若干生じていたが実用上は問題のない程度であった。さらに、立ち上がり帯電性は、プラスおよびマイナスともに帯電が弱く、帯電量は安定せず増加傾向が続き不良であった。

#### 【0067】比較例4

製造例3で得たレジンを5重量部および製造例6で得たレジンを95重量部を用いた以外は、実施例1と同様の条件でトナー用レジンを得た。得られたトナー用レジンは、ガラス転移温度が48℃、軟化温度が105℃、酸価が3.7mg KOH/g、 $AV^B / AV^L$ が6.48であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、高分子領域と低分子量領域に二つのピークが存在し、高分子領域の重量平均分子量は $9 \times 10^5$ で、低分子量領域の重量平均分子量は $4.6 \times 10^3$ であった。さらに、残存モノマー量は50ppm以下であった。

【0068】得られたトナー用レジンを、実施例1と同様の方法でトナー化し、マイナス帯電用の複写機を用いてトナー特性の評価を行った。その結果、定着性は優れていたが、非オフセット性には劣っていた。耐ブロッキング性は、ブロッキング現象が多く見られ不良であった。また、画像特性では、カブリがなく鮮明な画像が得られた。さらに、立ち上がり帯電性は、マイナスに大きく帯電し、帯電量は7分間で安定し良好であった。

#### 【0069】比較例5

製造例3で得たレジンを50重量部および製造例6で得たレジンを50重量部を用いた以外は、実施例1と

同様の条件でトナー用レジンを得た。得られたトナー用レジンは、ガラス転移温度が64℃、軟化温度が148℃、酸価が10.9mg KOH/g、 $AV^B / AV^I$  が6.48であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、高分子領域と低分子量領域に二つのピークが存在し、高分子領域の重量平均分子量は $9 \times 10^5$ で、低分子量領域の重量平均分子量は $4.6 \times 10^3$ であった。さらに、残存モノマー量は50ppm以下であった。

【0070】得られたトナー用レジンを、実施例1と同様の方法でトナー化し、マイナス帯電用の複写機を用いてトナー特性の評価を行った。その結果、非オフセット性および耐ブロッキング性には優れていたが、定着性には劣っていた。また、画像特性では、カブリがなく鮮明な画像が得られた。さらに、立ち上がり帯電性は、マイナスに大きく帯電し、帯電量は7分間で安定し良好であった。

#### 【0071】比較例6

製造例15で得たレジンを30重量部および製造例16で得たレジンを70重量部を用いた以外は、実施例1と同様の条件でトナー用レジンを得た。得られたトナー用レジンは、ガラス転移温度が48℃、軟化温度が129℃、酸価が2.7mg KOH/g、 $AV^B / AV^I$  が1.32であった。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、高分子領域と低分子量領域に二つのピークが存在し、高分子領域の重量平均分子量は $6.8 \times 10^5$ で、低分子量領域の重量平均分子量は $8.7 \times 10^3$ であった。さらに、残存モノマー量は1300ppm程度であった。

【0072】得られたトナー用レジンを、実施例1と同様の方法でトナー化し、プラス帯電用の複写機を用いてトナー特性の評価を行った。その結果、定着性および非オフセット性には優れていた。耐ブロッキング性は、ブロッキング現象が多く見られ不良であった。また、画像特性では、カブリがなく鮮明な画像が得られた。さらに、立ち上がり帯電性は、プラスに大きく帯電し、帯電量は8分間で安定し良好であった。

【0073】以上、本発明のトナー用レジンは、高分子量重合体と低分子量重合体の分子量および含有割合をコントロールすることによって、定着性および非オフセット性のバランスを良好とし、高分子量重合体と低分子量重合体の酸価およびその比率をコントロールすることによって立ち上がり帯電を改善し、レジンの残存モノマーを一定量以下とすることによってカブリのない鮮明な画像を得ることができる。また、軟化温度を一定範囲とすることによって定着性を良好とし、ガラス転移温度を一定範囲とすることによって耐ブロッキング性を良好とするものである。

#### 20 【0074】

【発明の効果】本発明のトナー用レジンは、高分子量重合体と低分子量重合体の分子量、含有割合、酸価およびその比率をコントロールし、レジンの残存モノマー量、軟化温度、ガラス転移温度を一定範囲とすることによって、定着性、非オフセット性、耐ブロッキング性および立ち上がり帯電に優れ、カブリのない鮮明な画像が得られる良好な良好な画像特性を有する高画質トナーを提供できるものである。